ÜBER DIE CHEMISCHE ZUSAMMENSETZUNG VON SILIKATEN

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT SEKTION II DER LUDWIG-MAXIMILIANS UNIVERSITÄT MÜNCHEN

VORGELEGT AM 12. JANUAR 1928

VON

AHMED RIAD TOURKY

AUS TANTA IN ÄGYPTEN.

MÜNCHEN 1928

DRUCK DER SALESIANISCHEN OFFIZIN

ÜBER DIE CHEMISCHE ZUSAMMENSETZUNG VON SILIKATEN

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT SEKTION II DER LUDWIG-MAXIMILIANS UNIVERSITÄT MÜNCHEN

VORGELEGT AM 12. JANUAR 1928

VON

AHMED RIAD TOURKY

AUS TANTA IN ÄGYPTEN.

MÜNCHEN 1928

DRUCK DER SALESIANISCHEN OFFIZIN

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Einleitung.

Die Erforschung der chemischen Konstitution der Silikate mittels der bisher üblichen physiko-chemischen Methoden war mit grosser Schwierigkeit verbunden, einerseits wegen der schweren Zersetzbarkeit und Unlöslichkeit der meisten Silikatmineralien, andererseits wegen der Mehrdeutigkeit vieler Versuchsresultate, die nur in analytischen Bestimmungen bestehen.

Abgesehen von vielen rein theoretischen und meist sehr hypothetischen Betrachtungen, versuchte man seit jeher auf experimentellem Wege Einblick in die chemische Konstitution der Silikatmoleküle zu gewinnen. Die älteste Ansicht über die Natur der Silikate und ihre Klassifikation nach der Konstitution beruhte hauptsächlich auf der Klassifizierung der zahlreichen Verbindungen nach dem sogenannten Sauerstoffverhältnis. Man brachte das Verhältnis zwischen dem O-Gehalt sämtlicher basischen Oxyde in Beziehung zum SiO_2-Sauerstoffgehalt in manchen Silikaten und versuchte damit eine systematische Gliederung dieser Verbindungen zu begründen. So unterschied man Singulosilikate entsprechend den Salzen der Orthokieselsäure $Mg_2SiO_4 = 2\,MgO + SiO_2$; Sauerstoffverhältnis 1:1. Dann folgten Salze der Metakieselsäure z. B. $CaSiO_3$ mit dem Sauerstoffverhältnis = 1:2, die Trisilikate wie in den Feldspaten $KAlSiO_3O_8$ mit dem Sauerstoffverhältnis 1:3 usw. Es war aber verständlich, dass diese Klassifikation auf theoretische Schwierigkeiten stiess, sobald man auf Silikate kam, in denen Bestandteile von zweifelhaftem Charakter in Bezug auf die Basizität oder Acidität enthalten sind. Weiter erschien eine Erklärung der komplizierten chlor-, fluor-, borsäurehaltigen Silikate, sowie von Silikaten mit einem grösseren Wassergehalt auf Grund dieser Einteilung unmöglich. Es konnte auch weder eine mineralogische noch eine kristallographische Zusammengehörigkeit mit dieser

Klassifikation in Einklang gebracht werden. Leider findet man noch bei einigen Autoren bei Berechnung mancher Analysen diese Klassifikation nach dem Sauerstoffverhältnis aufgeführt.

Tschermack versuchte später die Silikate so einzureihen, dass sowohl der mineralogischen Zusammengehörigkeit wie der chemischen Beschaffenheit Rechnung getragen wurde. Eine Anzahl von Silikaten behandelte er mit konzentrierter Salzsäure in der Hitze. Nach dem Auswaschen und Dekantieren der ausgeschiedenen Kieselsäuregele wurden diese in einem Raum von konstanter Temperatur unter ständiger Beobachtung des Gewichtsverlustes getrocknet. Die Entwässerungskurve, welche die Gewichtsabnahme als Funktion der Zeit darstellte, ergab an gewissen Stellen Unstetigkeiten: Knicke, deren Lage in dem Koordinatensystem Kieselsäuren von bestimmter Zusammensetzung entsprechen sollte. Nach Beendigung der Trockenoperation konnte dann am Ende jedes Versuches die Menge wasserfreier Kieselsäure bestimmt werden. Auf diese Weise wollte Tschermack die Existenz einer Orthokieselsäure $Si(OH)_4$, einer Metakieselsäure $SiO(OH)_2$, einer Leucitsäure $Si_2O_6H_4$, einer Granatsäure $Si_3O_8H_4$ usw. ermittelt haben.[1] Doch konnte eine systematische Klassifikation der Silikatverbindungen auf Grund dieser Versuche nicht standhalten. Nach den Arbeiten von van Bemmelen[2] ist der Beweis erbracht worden, dass der Dampfdruck der Gele nicht allein durch die Verschiedenheit der Konstitution der Kieselsäure bedingt sein konnte. Die spätere Entwicklung der Kristallstrukturlehre durch die röntgenographische Untersuchung stand auch gegen die Auffassung des Vorhandenseins komplizierterer Säuren, wie der Leucit- oder Granatsäuren. Die Versuche von F. W. Clarke und seinen Mitarbeitern, welche bei hoher Temperatur manche Silikate der Einwirkung von gasförmiger Salzsäure unterwarfen, konnten ebensowenig wie die vorherigen Versuche von Tschermack sichere Konstitutionsbestimmungen ergeben, erstens weil die Gefahr bestand, dass manche Moleküle bei den angewandten Temperaturen

[1] Ztschr. physik. Chem. Bd. 53 (1905) S. 349. Ber. Wiener Akadem. Bd. 112 (1903) S. 395, 114, 1905.

[2] Vergl. Jordis, Z. angew. Chem. 19 (1906) S. 1697.

zersetzt wurden und zweitens weil manche komplizierteren Silikate durch Salzsäure keine Änderung erfahren.

In anderen neueren Konstitutionsarbeiten wird ein einfaches Alumosilikat als Kern vorausgesetzt. An diesen Kern lagert sich entweder ein zweites SiO_2 oder ein Aluminat. Diese Annahme kann jedoch nur als rein hypothetisch betrachtet werden, da wir nichts Authentisches über die Natur dieser Kerne wissen, ob es sich um einfache Ortho-, Meta- oder kompliziertere Silikate handelt.

Auch die Betrachtungen von W. und A. Asch konnten zu keinem Ergebnis führen. Sie versuchten die Konstitution der Silikate durch Vergleich mit den Kohlenstoffverbindungen zu lösen. Nach dieser Ansicht würden die Alumosilikate z. B. aus der wechselnden Verkettung von Silizium und Aluminiumringen, ähnlich den Benzolringen bestehen. Beim Versuch, bestimmte Atomgruppen durch andere zu ersetzen, tritt bei Silikatverbindungen eine radikale Zersetzung und Zerstörung dieser Verbindungen ein, was bei den Benzolderivaten nicht der Fall ist. Daher kann diese Vermutung durch keine experimentellen Belege gestützt werden.

Nach dem Scheitern aller Versuche, welche die Silikatverbindungen als solche mit komplizierterem Molekularenbau begründen wollten, und nach der Änderung unserer Grundanschauung über die Isomorphie wurde die Silikatforschung in ganz neue Bahnen gelenkt. Nach der Isomorphie von Mitscherlich war es unmöglich die Silikatverbindungen als solche, die aus einfachen isomorphen Gruppen gebaut sind, zu betrachten; für eine solche Isomorphie galt als einzige Voraussetzung die vollkommene Analogie in der chemischen Zusammensetzung der bildenden Elemente hinsichtlich Anzahl und Wertigkeit ihrer Atome. Dass es Kristalle gab mit gleichen oder nahezu gleichen Kohäsionseigenschaften und Mischbarkeit ohne Analogie der Zusammensetzung wie bei den Natron- und Kalifeldspaten, die in langen, lückenlosen Mischungsreihen vorkommen, war auch bekannt, ohne von der Auffassung der chemischen Analogie abzubringen. Erst später, als man auf künstlichem Wege zahlreiche Verbindungen, deren Struktur verschieden erscheint und die grosse Winkelähnlichkeit und Mischbarkeitsvermögen besitzen, herstellte (es seien hier genannt die

Verbindungen $PbWO_4$ und $Y_2(MoO_4)_3$, $ZnSnF_6 \cdot 6\,H_2O$ und $ZnMoF_4O_2 \cdot 6\,H_2O$) ist man von der Auffassung der chemischen Analogie abgekommen und zu der alten Kopschen Auffassung zurückgekehrt, die die Abhängigkeit der Isomorphie von den Atomvolumina ihrer Komponenten betont. Nach neueren Untersuchungen von Gossner, Retges, Barker u. a. äussern sich chemisch-kristallographische Verwandtschaftserscheinungen um so deutlicher, je grösser die Ähnlichkeit im Molekularvolumen ist.[1]

Bei Silikaten ist die Deutung der chemischen Zusammensetzung auf alleiniger analytischer Grundlage vor allem durch die grosse Mannigfaltigkeit der isomorphen Vertretungen erschwert. Darunter scheinen sich Vertretungen ungewöhnlicher Art zu befinden, wenn auch nur mit geringem Umfange ihres Wirkungsbereiches. Art und Grad solcher Vertretungen können nur auf Grund einer Statistik an einer möglichst grossen Zahl zuverlässiger Analysen erschlossen werden. Von vorwiegend bayerischen Minerallagerstätten standen mir nun Silikate verschiedener Art, welche bisher noch nicht analytisch untersucht waren, zur Verfügung. Ich habe sie unter kritischer Würdigung der Methoden der Analyse unterworfen und beabsichtige, damit neben einem Beitrage zur Mineralogie bayerischer Lagerstätten eine Erweiterung der statistischen Grundlagen für eine spätere Prüfung von Fragen der chemischen Zusammensetzung dieser Silikate zu bringen.

[1] Siehe noch Steinmetz: Fortschritte der Mineralogie etc. 1925 und 1927.

Die analytischen Methoden.

Die Analysen wurden nach den in „Treadwell, Analytische Chemie Band II“ und „Hillebrand, Analyse der Silikat- und Carbonatgesteine“ angegebenen Grundlagen ausgeführt. Hier gebe ich kurz diesen Analysengang wieder und zwar aus dem Grunde, weil an manchen Stellen die Methoden der beiden Werke voneinander abweichen, was mich veranlasste, einer der beiden Methoden nach strengem Experimentieren den Vorzug zu geben, und weil im Gange der verschiedenen Mineralanalysen einige Feststellungen gemacht wurden, die in dieser Arbeit nicht unerwähnt bleiben sollen.

2 bis 3 g des reinen und homogenen Materials, das mit einer stark vergrössernden Binocularlupe untersucht wurde, und nötigenfalls einer mikroskopischen Untersuchung unterzogen wurde, wurden ausgewählt, in einer Achatschale fein pulverisiert, und bis zu einem konstanten Gewicht im Trockenschrank auf 105°—115° getrocknet. Ich ging in der Regel bis zu dieser Temperatur, weil nicht zu befürchten war, in den zu untersuchenden Mineralien chemisch gebundenes Wasser bei dieser Temperatur zu verlieren.

Die Menge, die zur Ausführung einer Analyse nötig war, belief sich gewöhnlich auf ca. 0,35 g—0,6 g, und zwar bei Ausführung zweier Parallelen einer Mineralanalyse verwandte ich für die eine eine niederere und für die andere eine höhere Gewichtsmenge.

Die gewogene Substanz wurde in einem Platintiegel, mit der 5—6fachen Menge von chemisch reiner calcinierter Soda (der Firma Merck, Darmstadt) innig gemischt, auf einem gewöhnlichen Bunzenbrenner $1^1/_2$ Stunden lang erhitzt. Die dann geschmolzene Masse wurde eine Stunde weiter auf den Teclubrenner gebracht, um schliesslich 10—15 Minuten lang auf einem starken Luftgebläse geglüht zu werden. Hier soll bemerkt werden, dass ein längeres Erhitzen auf dem Gebläse überflüssig ist und in der

Regel ein Angreifen des Platins durch die geschmolzene Soda verursacht. In diesem Falle muss zur Abscheidung der gelösten Platinspuren vor der Eisenbestimmung durch Fällen mit Schwefelwasserstoff geschritten werden. Nach einem zweimaligen Fällen und Abfiltrieren wird die Lösung längere Zeit gekocht, um von gelöstem Schwefelwasserstoff befreit zu werden.

Bei Ausführung der Sodaaufschlüsse von Mineralien mit höherem Mangangehalt wurde auf das nachträgliche Erhitzen mit einem stärkeren Gebläse verzichtet, da in diesem Falle ein Angreifen des Platins durch die Schmelze verursacht werden konnte. Nach dem Erkalten und Waschen der äusseren Wand des Tiegels mit destilliertem Wasser, um haftende Verunreinigungen zu beseitigen, wurde das Ganze samt Deckel in ein geräumiges hohes Becherglas, das etwas Wasser enthielt, übergeführt und verdünnte Salzsäure allmählich zugegeben, sodass kein starkes Spritzen durch ihre Wirkung auf die Carbonatmasse erfolgen dürfte. Bei Mineralien mit höherem Gehalt an Mangan wurde die erkaltete Schmelzmasse in heissem Wasser ohne Salzsäure aufgelöst und auf die Weise eine Chlorentwicklung vermieden, die für das Platin schädlich ist. Die Salzsäure wurde dann nach der Herausnahme des Platintiegels langsam zugegeben. Die vollkommen klare Lösung wurde dann in eine Porzellan- oder Platinschale gebracht, wozu bemerkt wird, dass Berliner Porzellan hierzu ebenso sich eignete wie Platin. Diese wurde dann auf dem Wasserbade zur Trockene abgedampft, mit konzentrierter Salzsäure befeuchtet und wieder abgedampft. Nach viermaliger Wiederholung dieser Operation wurde die trockene Masse mit konz. Salzsäure befeuchtet, unter deren Einwirkung 10—15 Min. lang gelassen, mit Wasser ausgewaschen und vom gefällten Siliziumdioxyd abfiltriert. Die im Filter gebliebene Hauptmenge der Kieselsäure wurde mit HCl-haltigem Wasser ausgewaschen und das Filtrat wieder viermal auf dem Wasserbade in der zuerst gebrauchten Schale abwechselnd abgetrocknet und mit Salzsäure befeuchtet.

Hillebrand empfiehlt die bedeckte Schale mit dem trockenen Inhalt im Luftbade auf 110—120° weiter zu trocknen, um die letzten Spuren HCl abzujagen. Anderseits schreibt Treadwell

vor, die auf dem Wasserbade getrocknete Masse mit konz. HCl zu befeuchten, um es nach 10 Minuten auszuwaschen und abzufiltrieren. Nach Arbeiten von Wunder, A. Suleiman[1] und S. B. Kuzirian[2] über die Arbeitsbedingungen, welche zur Erzielung einer quantitativen Ausscheidung der Kieselsäure aus Silikaten innegehalten werden müssen, wurde nur festgestellt, dass die bisher angewandten Methoden im wesentlichen keiner Verbesserung bedürfen, ohne darauf einzugehen, ob nach dem Trocknen auf dem Wasserbade eine weitere Trocknung im Luftbade erforderlich ist. Bei Verwendung der ersten Methode konnte ich stets an den untersuchten Mineralien finden, dass trotz sehr guten Auswachsens die Menge absorbierter Basen, die sich in der Kieselsäure festhalten und nach dem darauffolgendem Abrauchen ermittelt wurden, stets grösser war als die absorbierte Menge nach der Treadwellschen Methode. Solche grosse Mengen Verunreinigungen führen zu Verwirrungen, wenn z. B. neben Erdmetallen auch Erdalkalimetalle und Alkalien vorhanden sind. Daher fand ich es am zweckmässigsten, nach dem ersten Abfiltrieren die Trockenoperation viermal zu wiederholen und nach dem zweiten Abfiltrieren das Filtrat zum dritten Male wieder auf das Wasserbad zu bringen, um es wieder 3—4 mal zur Trockene zu bringen.

Bei Verwendung von ca. 0,45 g Olivin (SiO_2-Gehalt = ca. 41 %) konnte ich im zweiten Filter eine Menge von 8,2 mg und im dritten eine Menge von 1,2 mg SiO_2 ermitteln.

Die im Platintiegel geglühte und konstant gewogene SiO_2 wurde nach dem bekannten Verfahren mit Fluss- und einigen Tropfen Schwefelsäure abgeraucht. Das Glühen vor und nach der Verflüchtigung des Siliziumdioxyds erfolgte immer gleich lange und bei denselben Temperaturen.

Zur Bestimmung von Eisen und Aluminium wurde das SiO_2-Filtrat auf ein kleines Volumen abgedampft, mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzt und in Anwesenheit von Ammoniumchlorid mit stets frisch hergestelltem kohlensäurefreiem Ammoniak gefällt,

[1] Ann. Chim. analyt. appl. Bd. 19 (1914) S. 45.
[2] Amer. Journ. Science, Sill Bd. 36 (1913) S. 598.

auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis das überschüssige NH_3 entfernt war. Nach dem Absitzen des Niederschlages wurde derselbe abfiltriert, mit ammonsalzhaltigem Wasser ausgewaschen, durch Aufträufeln von heisser, verdünnter Salzsäure aufgelöst, nochmals gefällt, abfiltriert und mit ammonnitrathaltigem Wasser ausgewaschen, bis zum Verschwinden der Chlorreaktion. Es war interessant zu bemerken, dass bei Ausführung zweier paralleler Analysen die Werte des Eisen- und Aluminiumniederschlages nur dann sehr gut miteinander stimmten, wenn die Fällung zweimal ausgeführt wurde. Bei einmaligem Fällen in zwei parallelen Analysen wichen die Werte trotz sehr guten Auswaschens voneinander stets ab.

Der konstant geglühte und gewogene Niederschlag wurde zwecks Trennung der beiden Oxyde mit Kaliumbisulfat aufgeschlossen. Ein Spritzen der Schmelze und daher eine Ungenauigkeit kann beim Aufschliessen mit dem hydratischen Salz nicht vermieden werden; daher eignete sich am besten für die Schmelze entweder geschmolzenes Bisulfat, oder die notwendige Menge des hydratischen Salzes wurde in einem zweiten Platintiegel geschmolzen und die noch glühende Schmelze vorsichtig in den Tiegel mit dem Niederschlag zugeführt und weiter geglüht. Der Aufschluss wurde solange ausgeführt, bis in der rotglühenden Schmelze keine festen Teile unaufgeschlossen wahrzunehmen waren. Nach deren Erkalten wurde der Schmelzekuchen in heissem, schwefelsäurehaltigem Wasser aufgelöst, die Flüssigkeit mit einigen Körnern Zink in den Ventilkolben gebracht, auf dem Wasserbade bis zur völligen Reduktion erwärmt und nach dem Erkalten sofort mit 1/10 n Kaliumpermanganat titriert.

Eine besondere Probe der Substanz wurde stets nach dem Verfahren von Mitscherlich im Schmelzrohr im Bombenofen behandelt, um die Menge des vorhandenen Ferro- neben Ferrieisen zu bestimmen.

0,5—1 g nicht allzu feines Pulver wurde in ein Rohr von Halbmeterlänge und aus schwer schmelzbarem Glas so zugeführt, dass möglichst wenig von der Substanz an den Wänden hängen blieb. Dann wurden ca. 20 ccm Wasser zugeleitet, um die hängengeblie-

benen Pulvermengen wegzuwaschen. Mit einer kleinen leuchtenden Gasflamme wurde dann das geschlossene Ende angerusst und so vorsichtig erwärmt, dass die Flüssigkeit 10—15 Minuten lang kochte, um vom gelösten Sauerstoff befreit zu werden. Darauf wurde von einer vorher 15 Minuten lang gekochten Schwefelsäuremenge ($3\,H_2SO_4 : 1\,H_2O$) soviel zugegeben, bis das Rohr zu $^2/_3$ gefüllt war. Zur Vertreibung der Luft wurde cirka 10 Minuten lang Kohlendioxyd durch eine dünne Kapillare, die in das bereits eng ausgezogene Rohr bis zur Flüssigkeit reichte, geleitet. Nach Hillebrand schmilzt man die Röhre ohne die Kapillaren zu entfernen. Wir mussten feststellen, dass in den Fällen, wo die Kapillaren nicht entfernt wurden, die Versuche infolge Zerspringens der zugeschmolzenen Enden scheiterten, offenbar wegen der Verschiedenheit der Ausdehnung beider Glassorten. Nach den Vorschriften der Methoden sollte für den Aufschluss ein 2—3stündiges Erhitzen auf ca. 250° genügen. Ein gelungener Versuch erforderte in der Tat 9—12 Stunden, und zwar je gröber das Pulver war, desto längere Zeit erforderte die Aufschliessung. Das Gelingen eines Versuches erkannten wir daran, dass das ursprüngliche Pulver sich in gelartige, voluminöse, in der Flüssigkeit schwebende Flocken umgewandelt hatte. Nach dem Aufschluss wurde der Hals des Rohres mit einem Pfeilstrich versehen und die Stelle durch Berühren mit einem heissen Glasstab zum Zerspringen gebracht. Der Inhalt wurde darauf nach dem Auswaschen des Rohres mit ausgekochtem Wasser in einen Kolben gebracht und mit $^1/_{10}$ n Kaliumpermanganat titriert.

Zur Fällung von Mangan wurden die vereinigten Filtrate der Eisen-Aluminiumhydroxyde auf ein kleines Volumen abgedampft, mit Ammoniumchlorid versetzt und die neutrale Lösung mit Bromwasser versetzt bis zur stark braunen Färbung. Hierauf wurde die Lösung solange mit Ammoniak versetzt, als sich braune Flokken von Manganmanganit ausschieden. Nach 12stündigem Stehen wurde das überschüssige Brom durch nochmaliges Versetzen mit Ammoniak und Kochen zerstört, der Niederschlag abfiltriert, nochmals aufgelöst und dann auf die frühere Weise gefällt, um vom mitgefällten Calciummanganat befreit zu werden. Der MnO_2-Nie-

derschlag wurde bei 1000° geglüht, dadurch in Mn_3O_4 übergeführt, als solches gewogen und in MnO umgerechnet. Bei Silikaten mit geringem Mangangehalt (wie bei den Olivinen) wurde dieses kolorimetrisch bestimmt. Die mit Schwefelsäure und Bleidioxyd versetzte, vorher gewogene Menge der zu untersuchenden Substanz wurde erwärmt. Die abgesaugte Permanganatlösung wurde auf ein bestimmtes Volumen gebracht und mit anderen Lösungen von bekanntem Permanganatgehalt verglichen, bis sie mit einer dieser Lösungen dieselbe Farbennuance zeigte. Dadurch wurde der Manganatgehalt ermittelt, auf MnO umgerechnet und in Prozenten ausdrückt. Die vereinigten Filtrate der Manganfällung wurden auf ein kleines Volumen gebracht. Ein Verdampfen zur Trockene und damit ein Vertreiben der Ammonsalze erwies sich als überflüssig. Die heisse Lösung wurde zweimal mit siedendheissem Ammonoxalat gefällt, filtriert und ausgewaschen. Zur Vergewisserung wurde das Calciumoxyd mit einigen Tropfen Schwefelsäure vorsichtig versetzt und als Sulfat nochmals gewogen.

Das Filtrat wurde zwecks Prüfung auf Magnesium auf ein kleines Volumen eingedampft, mit einem Tropfen Methylorange versetzt, und mit einem kleinen Überschuss verdünnter Salzsäure sauer gemacht. Zu der schwachsiedenden Lösung wurde dann eine verdünnte Lösung von sekundärem Ammoniumphosphat tropfenweise zugefügt und unter beständigem Umrühren und Reiben der Glaswände mit 10 prozentigem Ammoniak langsam versetzt. Nach vierstündigem Stehen wurde der kristallinische Niederschlag von Ammonium-Magnesium-Phosphat abfiltriert, mit $2\,^1/_2$prozentigem Ammoniak ausgewaschen und nach dem Trocknen in Magnesiumpyrophosphat durch Glühen übergeführt und gewogen.

Eine besondere Probe diente zur Alkalibestimmung. Diese wurde nach dem Verfahren von Lorenz Smith im Fingertiegel durchgeführt. 0,4—0,6 g des zu untersuchenden fein zerriebenen Mineralpulvers wurde mit dem gleichen Gewicht Ammonchlorid und der achtfachen Menge kohlensaurem Kalk in einer Achatschale völlig durchgemischt. Der Inhalt der Schale wurde in den Fingertiegel eingeführt und jene durch Nachspülen mit Calciumcarbonat von dem Rest des Pulvers befreit. Der Tiegel wurde dann ver-

schlossen, in geneigter Stellung in eine vertikal festgehaltene Asbestplatte gehängt und solange gelinde erwärmt, bis der Ammoniakgeruch verschwunden war, was gewöhnlich 30—40 Minuten erforderte. Der Tiegel wurde dann mit einem starken Teclubrenner eine Stunde lang geglüht. Nach dem Erkalten wurde der Tiegelinhalt im Wasser aufgenommen, längere Zeit erwärmt, abfiltriert und mit heissem Wasser gut ausgewaschen. Von dem auf ein kleines Volumen eingedampften Filtrat wurde das in der Lösung befindliche Calcium mit Ammoniak und Ammoncarbonat gefällt. Der Niederschlag wurde gelöst, nochmals gefällt und ausgewaschen.

Die Lösung wurde in eine geräumige Platinschale gebracht, ungetrocknet, mit Salzsäure befeuchtet, geglüht, gewogen und danach das Gewicht der Alkalichloride ermittelt.

Zur Fällung von Kalium wurde die Chloridlösung in einer Porzellan- oder Platinschale mit einem geringen Überschuss von Chlorplatinat versetzt, eingedampft, mit 80prozentigem Alkohol durchweicht, durch ein kleines Filter so mit Alkohol dekantiert, dass möglichst wenig von dem Niederschlag in das Filter kam. Nach Trocknung der Schale auf ca. 80—90° wurde der grösste Teil des Niederschlages auf ein Uhrglas gebracht, der Rest in heissem Wasser gekocht, durch das Filter in eine vorher gewogene Platinschale gebracht, bei niedriger Temperatur eingetrocknet, nochmals zusammen mit dem Hauptniederschlag auf ca. 140° getrocknet, gewogen und auf K_2O umgerechnet. Durch Umrechnung der Summa der beiden Chloride auf Oxyde und Abziehung der K_2O Menge konnte die Natriumoxydmenge ermittelt werden.

Eine besondere Probe der Ursubstanz der in Betracht kommenden Mineralien diente ebenfalls zur Bestimmung von Fluor nach dem bekannten Berzelius-Verfahren.

1—1,5 g wurde unter Vermeidung des Gebläses mit der fünffachen Menge Kaliumnatriumcarbonat geschmolzen. Der wässrige Auszug, welcher das Fluor unter anderem enthielt, wurde mit einigen Gramm Ammoniumcarbonat digeriert, auf ca. 40° erwärmt und nach dem Erkalten nochmals mit Ammoniumcarbonat versetzt. Nach 12stündigem Stehen wurde die gefällte Kieselsäure abfiltriert, mit ammoniumcarbonathaltigem Wasser abgewaschen. Das Filtrat

wurde bis nahe zur Trockene eingedampft, durch Versetzen mit zwei Tropfen Phenolphthalein und dann mit Salpetersäure neutral gemacht. Zur Befreiung von dem Kieselsäurerest wurde die Lösung mit 2 ccm ammoniakalischer Zinkoxydlösung versetzt, durch Kochen von Ammoniak befreit, filtriert und ausgewaschen. Das Filtrat wurde dann mit Natriumcarbonat und einem grossen Überschuss von Calciumchlorid versetzt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, getrocknet und das Carbonat durch Auflösen in Essigsäure von dem Fluorid getrennt. Zwecks Prüfung des Calciumfluorids wurde dasselbe in Sulfat umgewandelt, dabei die Anwesenheit der Flusssäure durch ihre ätzende Wirkung auf Glas festgestellt und durch Vergleich und Umrechnung der beiden Gewichtsmengen von Calciumfluorid und Calciumsulfat der Grad der Genauigkeit ermittelt.

Das spezifische Gewicht der Mineralien wurde mit dem Pyknometer ermittelt. Die Schwebemethode konnte nicht angewandt werden, da die in Betracht kommenden Mineralien ein höheres spezifisches Gewicht besitzen und Flüssigkeiten mit der entsprechenden Dichte fehlen.

Ein Pyknometer von 10 ccm Inhalt wurde mit destilliertem Wasser ausgefüllt, genau justiert und gewogen. Die verwandte Menge betrug 2—3 g. Die genau gewogene Menge wurde in das leere Pyknometer zugeführt, dieses mit destilliertem Wasser vorsichtig ausgefüllt, einige Zeit stehen gelassen und dann im Exsikkator unter die Saugpumpe gebracht. Nach dem Abwiegen mit dem Inhalt konnte dann durch folgende drei Daten:

1. Gewicht des mit H_2O gefüllten Pyknometers
2. Gewicht der verwandten Menge
3. Gewicht vom Pyknometer mit dem zugeführten Mineral

das spezifische Gewicht ermittelt werden.

Die Wasserbestimmung.

Die Wasserbestimmungsversuche wurden in den von M. Dittrich und W. Eitel verbesserten Ludwig-Sipöczschen Wasserbestimmungsapparat ausgeführt. Sie spielen in dieser Arbeit eine wesentliche Rolle, denn wie in den folgenden Blättern ersichtlich wird, konnten

wir in verschiedenen Olivinsorten einen Gehalt von 0,9—1 % Wasser ermitteln. Ich finde es zweckmässig den oben genannten Apparat eingehend zusammen mit der Versuchsordnung zu beschreiben:

Ein Wassergasometer diente mit regulierbarem Hahn der Erzeugung von Luftstrom in möglichst feinen Blasen und von regelmässiger Verteilung. Zuerst lief der Strom durch die Trocknungsanlage. Es war von jeher unser Bestreben, diese durch Trockenblindversuche so zu prüfen und umzugestalten, um möglichst genaue Resultate bei den Versuchen zu erzielen. Fünf zum Drittel ihres Volumens mit konzentrierter Schwefelsäure und Glaswolle gefüllte Saugwaschflaschen und zuletzt ein mit CaO gefülltes U-Rohr dienten zum Trocknen des Luftstroms. Das U-Rohr ist am freien Ende mit einem auf der einen Seite spitzgezogenen, auf der anderen Seite angeschliffenen Zuführungsrohre durch einen starken Gummischlauch verbunden. Das angeschliffene Ende des Zuführungsrohres konnte man in das eigentliche Erhitzungsrohr mit Häckchen und Messingfeder einpassen. Beide wurden mit Graphitpulver abgedichtet. Die Länge des Erhitzungsrohres, das für die Versuche benutzt wurde, betrug 45 cm, bei 3,5 cm Weite und cirka 2 mm Wandstärke. Das entgegengesetzte Ende konnte ebenfalls in das am vorderen Ende zugespitzte Auffangs-U-Rohr mit Häckchen und Messingfeder dicht eingepasst werden. Das letzte U-Rohr enthält soviel Bimsstein und konzentrierte Schwefelsäure, dass die Luftblasen langsam durchlaufen können. Das freie Ende des Anfangs-U-Rohres konnte mittels eines Gummischlauches mit einer weiteren, zum Drittel ihres Volumens mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllten Waschflasche verbunden werden. Die Erhitzung des Quarzrohres mit Inhalt geschah durch einen elektrisch heizbaren Röhrenofen (Ofen und Quarzrohr sind von der Firma Häreaus in Hanau hergestellt). Die Temperaturmessung geschah durch ein Thermoelement mit Platindrähten, die man mit einem Galvanometer mit graduierter Temperaturenskala von 0—1600° verbindet. Das Regulieren der Temperaturen im elektrischen Ofen geschah durch einen Widerstandsapparat. Die Beobachtung der Wasserentwicklung während des Versuches geschah am erfolgreichsten, indem wir

das Erhitzungsrohr zu einem möglichst langen Teil aus dem Ofen ragen liessen, und weil dieser ausragende Teil nicht im Bereich der Ofentemparaturen blieb, konnten sich die entwickelnden Wasserdämpfe an dessen inneren Wand verdichten und zur Beobachtung gelangen. Die so gebildeten Wassertröpfchen wurden mittels erhitzter Tonscherben, die in der Nähe der Aussenwand des Rohres gehalten wurden, zum Verdampfen gebracht.

Ein Versuch dauerte ungefähr $1^1/_2$—2 Stunden. Vorher wurde der Apparat getrocknet, indem das Rohr 15—20 Minuten lang auf Rotglut erhitzt und ein Luftstrom durchgeleitet wurde, dann nötigenfalls geprüft, indem wir durch einen Blindversuch das vorher gewogene Auffangsrohr in das Quarzrohr einhängten und etwa 20 Minuten lang den Luftstrom einleiteten. Auch die vorher 4 Stunden lang auf ca. 300° getrocknete Soda wurde mehrfach geprüft, indem das für die Wasserbestimmungen hergestellte Platinschiffchen mit einigen Gramm dieser Soda gefüllt und auf 1000° erhitzt wurde. Wir konnten stets durch diese Soda-Blindversuche einen minimalen Fehler von ziemlich festgebundenem bei 300° nicht abzujagenden Wassergehalt nachweisen. Doch betrug dieser Fehler nie mehr als 0,0015 g bei Anwendung von ca. 8 g Soda, vorausgesetzt, dass die Soda richtig getrocknet war und dass die Waschflaschen stets in Intervallen von 6—8 Wochen mit frischer konzentrierter Schwefelsäure aufgefüllt wurden.

Analyse einiger Olivine.

Zweck der folgenden Untersuchungen ist in erster Linie zu prüfen, ob in den Olivinen ein bestimmter Wassergehalt nachzuweisen ist. Herr Professor Gossner hat in früheren Arbeiten gefunden, dass einige Silikate z. B. der Prismatin, der Staurolith und Cordierit bei Berechnung ihrer Analysen auf eine sehr einfache Formel gebracht werden könnten, wenn nicht in einem kleinen Wassergehalt hierfür ein Hindernis bestünde. Zur Fortsetzung dieser Versuche wurden folgende Olivine analysiert, die auch zu einem positiven Resultat führten. Die Frage, über die Natur dieses

Wassers wird später dargelegt. Es soll hier aber hervorgehoben werden, dass der Olivin (bis jetzt für ein wasserfreies $Mg_2\ SiO_4$ gehalten) für den Zweck der Untersuchung wegen der einfachen Zusammensetzung und des hohen Reinheitsgrades, in dem Olivinkristalle erhalten werden konnten, besonders geeignet erschien. Als wichtigste Quelle für einen Wassergehalt wäre hier eine Beimengung von Serpentin zu nennen. Dieses enthält aber 12—13 % H_2O, es wäre also die Anwesenheit von ca. 10 % Beimengung dieses Materials in den zu untersuchenden Olivinen nötig, um die durchschnittliche Menge von 0,9 % Wasser zu verursachen, die wir in den Olivinen ermittelt haben, eine Menge, die sich aber als Verunreinigung schon vor dem blossen Auge erweisen würde. Noch grösser müsste eine Beimengung von dem wasserärmeren Talk sein, falls dieser vorläge.

Olivin von Großschlattengrün.

Das Untersuchungsmaterial von dem Fundort Großschlattengrün stammt wie die folgenden Mineralien aus der bayerischen mineralogischen Sammlung des Staates.

Das Material stellt ein körniges Aggregat von hellgrünen Olivinkristallen, vermengt mit winzigen Magnetitteilchen, dar. Die Olivinkristalle zeigen keine Flächenumgrenzung und besitzen einen muscheligen Bruch.

Spez. Gew. des Minerals[1] = 3,350.

Lagerstätte:[2]

Die Basaltgebirge des Fichtelgebirges und des Oberpfälzer Waldes beginnen mit dem rauhen Kulm und erstrecken sich von da aus über den Kühhübel längs des Steinwald-Nordwestrandes über Schindlohe-Zottenweis, den Rosskopf und Teichlberg, den Steinwald hinaus bis tief in das böhmische Mittelgebirge. Man nimmt

[1] Die hier erwähnten spez. Gew. stellen den Mittelwert zweier Bestimmungen dar.

[2] Über die Lagerstätte siehe Laubmann: Die Minerallagerstätten von Bayern rechts d. Rheins. — E. Weinschenk, Petrogr. Exkursionen im Bayerischen Wald. Gümbel, ostbayerisches Grenzgebirge.

allgemein an, dass diese Basalte sich auf schon vorhandenen Spalten, die ihre Bildung scheinbar dem grossen Abbruch des Erzgebirgs verdanken, abgesetzt haben, und zur Tertiärzeit zum Teil die Triassedimente, zum Teil das kristalline Grundgebirge durchbrochen haben. Der Basalt selbst ist entweder ein Feldspatbasalt, ein Nephelin-, oder ein nephelinführender Feldspatbasalt in dicken Säulen abgesondert, von grosser Gleichmässigkeit und verhältnismässig arm an makroskopischen Einschlüssen.

Die Analyse des Minerals ergab:

	1	2	Mittelwert
SiO_2	41,47	41,40	41,44
MgO	46,72	47,01	46,86
MnO	Spuren	Spuren	Spuren
FeO	8,98	9,11	9,04
Fe_2O_3	Spuren	Spuren	Spuren
Al_2O_3	n. v.	n. v.	n. v.
CaO	2,26	2,14	2,20
H_2O	1,05	0,99	1,00
	100,48	100,65	100,54

Bei Berechnung dieser Analyse ergibt sich folgendes:

46,86 MgO entsprechen 35,00 SiO_2
9,04 FeO „ 3,74 „
2,20 CaO „ 1,19 „

Gesamtsumme an $SiO_2 = 39{,}93\ \%$
Überschuss an $SiO_2 = 41{,}44 - 39{,}93 = 1{,}51\ \%$
1,00 % H_2O entspricht 1,67 % SiO_2
Mangel an $SiO_2 = 0{,}16\ \%$.

Die Wasserentwicklung konnte zwischen 460° und 500° beobachtet werden. Bei einer H_2O-Bestimmung ohne Soda, konnten trotz ca. 50 Minuten langem Erhitzen auf 1100° keine Wassertröpfchen beobachtet werden. Die Zunahme des Auffangs-Rohres

betrug 0,0011 g bei Verwendung von 0,8275 g Substanz, entsprechend 0,13 %. Die Substanz, etwas zusammengesintert, hat nach dem Versuch eine ziegelrote Farbe angenommen.

Ist die ermittelte Wassermenge in den Olivinen ein Konstitutionswasser?

Die gefundene Wassermenge kann:

1. hygroskopisches Wasser sein
2. von der Soda herrühren
3. von beigemengten Verunreinigungen stammen oder
4. chemisch gebundenes Wasser sein.

Unter hygroskopischem Wasser versteht man diejenige Menge Wasser, welche ursprünglich in dem Mineral nicht vorhanden war, aber durch Zerreiben des Mineralpulvers von der Luftfeuchtigkeit an diese gezogen werden und sich bis zu gewissen Temperaturen an den Mineralteilchen festhalten kann. Die Menge dieser absorbierten Luftfeuchtigkeit hängt, wie mehrfach bewiesen wurde,[1] von der Korngrösse, von dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft, sowie von der Zeit ab, während welcher sie ihr ausgesetzt waren.

Ein Blick in die vorhergehende Analyse zeigte uns nun, dass in dem auf konstantem Gewicht getrockneten und gewogenen Olivin nur nach der Mischung mit Soda oberhalb 750° Wasser entweicht. Ohne Soda sind Wassermengen (in den Olivinen), abgesehen von Summen, die unterhalb der Fehlergrenze liegen, trotz Erhitzen auf 1100° nicht nachzuweisen. Diese Tatsache spricht für die Annahme, dass das Wasser besonders fest gebunden sein muss.

Das Wasser kann ebenfalls von der Soda nicht herrühren, denn wie gesagt, sind die Minimalmengen von 0,0015 g H_2O, die von der getrockneten Soda bei Blindversuchen oberhalb 300° noch entweichen (ich meine diejenigen Mengen, die beim Trocknen der Soda auf 300° sich nicht losreissen und erst später im Wasserbestimmungsapparat bei Anwendung höherer Temperaturen entweichen), verschwindend gering.

[1] Day und Allen, Carnegie Inst. of Washington Nr. 31. American Journ. of Science Bd. 19 S. 93. R. Mauzelius, Sveriges Geolgiska Undersöking 1. Nr. 3.

Beigemengte Verunreinigungen können zu falschen Analysenresultaten führen, sei das bei der Wasserbestimmung oder bei der eigentlichen Analyse. Daher haben wir dafür Sorge getragen, reines und homogenes Material zu verwenden. Zu unserer Überzeugung haben wir einen Versuch mit einem ursprünglich geschliffenen sogenannten Edelolivin, welches zu Schmuckzwecken bestimmt war, ausgeführt, welches auch zur selben Angabe führte.

Nach Ausschaltung der drei ersten Annahmen bleibt nun die Möglichkeit, dass das Wasser in chemisch gebundenem Zustande vorhanden ist. Berechnet man die Olivinanalysen mit Vernachlässigung der Wassermenge, dann findet man gewöhnlich einen Überschuss von SiO_2. Diese Tatsache hat schon Helge Backlund[1] ausgesprochen, indem er fand, dass bei Berechnung aller modernen Analysen dieser SiO_2-Überschuss stets zu finden sei. Gehen wir nun von der Voraussetzung aus, dass der Wert der SiO_2 niemals zu gross sein kann, indem durch das Abrauchen mit Flußsäure die genaue Menge reine SiO_2 ermittelt werden kann, gehen wir wieder von der Voraussetzung aus, dass im Gegenteil immer kleine Mengen Kieselsäure durch das Filter in kolloidaler Form durchlaufen und sich nicht bestimmen lassen, dann kommen wir zu dem Schluss, dass dieser SiO_2-Überschuss tatsächlich vorhanden ist und nicht durch experimentelle Fehler verursacht wurde. Wie aber bereits erwähnt wurde, ist das Wasser im Olivin unbedingt ein Konstitutionswasser. Wir können uns vergegenwärtigen, dass dieses Wasser mit dem Überschuss von SiO_2 oder, was noch wahrscheinlicher ist, in der Form $(2\,SiO_2 \cdot Mg\,O_2H_2)$ gebunden ist. Berechnet man diese Wassermenge mit der dazu zur Bindung nötigen Menge SiO_2, so findet man, dass die Menge des Überschusses gerade für diese Bindung reicht oder zu wenig ist, was auch möglich wäre. In letzterem Falle konnte entweder die fehlende Menge Kieselsäure nicht mehr experimentell nachgewiesen werden, oder war, was auch anzunehmen ist, die berechnete Kieselsäuremenge für die Bindung der Basen zu hoch; denn die erhaltenen Analysensummen werden durch experimentelle Fehler eher zu gross als zu

[1] Traveaux du Musée Geolog. Pierre le Grand près L'Académie Impériale de St. Petersbourg. Tome III 1909.

klein. Dies führt auch dazu, dass man in der Regel mehr als 100% für die Endsumme erhält. Es können auch beide Faktoren nebeneinander wirken.[1]

In frisch ausgebrochenen Laven und somit auch in Magmen, aus welcher sich der Olivin hauptsächlich ausscheidet, wurde das Wasser von Day und Shepherd[2] als vorhanden nachgewiesen. Trotz der Wichtigkeit dieser Tatsache und ihrer grossen Bedeutung für die im Magma sich abspielenden Reaktions- und Differentiationsverläufe blieb die weitere Forschung und die Nachprüfung verschiedener Eruptivmaterialien auf chemisch gebundenes Wasser infolge von experimentellen Schwierigkeiten aus.

Olivin von Dockweiler (Eifel).

Das Material stellt ein hell olivgrünes Aggregat von Olivinkristallen dar, dem zahlreiche schwarze, sehr kleine Magnetitteilchen beigemengt sind. Die Olivinkristalle zeigen den typischen Glasglanz. Der Bruch ist im allgemeinen muschelig.

Spezifisches Gewicht = 3,346.

Lagerstätte:

Die Eifel ist aufgebaut aus kambrischen und hauptsächlich devonischen Schiefern, Grauwacken, Kalksteinen und Quarziten, über die im SW und N Schollen von Buntsandstein und Muschelkalk gelagert sind. Im Norden finden sich auch Ablagerungen der Kreide und Tertiärformation. Wichtiger aber sind hier die kennzeichnenden vielen tertiären und quartären Ausbruchstellen vulkanischer Gesteine, die nach L. v. Buch[3] auf einer Unterlage von Devon und Buntsandstein auftreten und vorwiegend aus basaltischen Tuffen und Laven bestehen. Hier kann man eine Ober- und Unterschlacke beobachten, welche beide von trümmeriger Beschaffenheit sind, während die Masse der Ströme dicht ist und häufig eine prismatische Absonderung zeigt.

[1] Zentralblatt für Mineralogie. Siehe nach B. Gossner, Jahrgang 1926.
[2] Bull. of Geolog. Soc. of America Bd. 24 1913 S. 573.
[3] E. Kayser, Lehrbuch der Geologie Bd. 2 S. 121.

In den Basaltbrüchen bei Dockweiler tritt neben anderen wenigen Mineralien der mehr oder weniger frische Olivin auf.

Analysenresultate:

	1	2	Mittelwert
SiO_2	41,76	41,38	41,54
MgO	49,65	49,98	49,81
MnO	Spuren	Spuren	Spuren
FeO	7,88	8,01	7,95
Fe_2O_3	Spuren	Spuren	Spuren
Al_2O_3	n. v.	n. v.	n. v.
CaO	n. v.	n. v.	n. v.
H_2O	1,06	0,97	1,02
	100,29	100,34	100,32

Bei Berechnung dieser Analyse ergibt sich folgendes:

49,81% MgO entsprechen	37,25% SiO_2
7,95% FeO entsprechen	3,33% SiO_2
Gesamtsumme an SiO_2 =	40,58%
Überschuss an SiO_2 =	0,96%
1,02% H_2O entsprechen aber	1,68% SiO_2
Mangel an SiO_2 =	0,72%

Bei der Wasserbestimmung wurde die H_2O-Entwicklung noch zwischen 790 und 880° beobachtet. Angewandte Substanzmenge =1,0628 g bezw. 1,002 g.

Bei einer H_2O-Bestimmung ohne Soda konnten nach einer Stunde 40 Minuten, darunter 30 Minuten Erhitzen auf 1100°, keine Wassertröpfchen beobachtet werden, doch wurde eine minimale Zunahme des Auffangsrohrs festgestellt.

Olivin aus dem „Orient."

Einzelne schöne zentimetergrosse hellgrüne Kristalle mit deutlicher Kristallumgrenzung.

Der „Orient" wird als Fundort dieses Minerals angegeben. Wahrscheinlich stammt es aus Ägypten.

Spezifisches Gewicht = 3,409.

Analysenresultate:

	1	2	Mittelwert
SiO_2	40,53	40,86	40,70
MgO	47,57	47,32	47,45
MnO	Spuren	Spuren	Spuren
CaO	n. v.	n. v.	n. v.
FeO	11,23	11,08	11,15
Fe_2O_3	n. v.	n. v.	n. v.
Al_2O_3	m. v.	n. v.	n. v.
H_2O	0,99	0,96	0,98
	100,32	100,22	100,28

Bei Berechnung dieser Analysen ergibt sich folgendes:

47,54 MgO entsprechen	35,20% SiO_2
11,15 FeO entsprechen	4,67% SiO_2
Gesamtmenge an SiO_2 =	39,87%
Überschuss an SiO_2 =	0,83%
0,89% H_2O entsprechen aber	1,64% SiO_2
fehlende SiO_2-Menge =	0,81%.

Die Hauptmenge des Wassers entweicht aus diesem Olivin zwischen 740° und 800°. Angewandte Substanz = 1,0088 bezw. 0,940 g.

Olivin von Zeilberg bei Maroldsweisach.

Das Material stellt wasserklare grüne Kristallsplitter mit muscheligem Bruch dar.

Spezifisches Gewicht = 3,357.

Analysenresultate:

	1	2	Mittelwert
SiO_2	40,98	40,66	40,82
MgO	48,38	48,98	48,66
MnO	0,09	0,04	0,06
FeO	10,16	10,08	10,12
Fe_2O_3	0,06	Spuren	0,03
Al_2O_3	n. v.	n. v.	n. v.
CaO	n. v.	n. v.	n. v.
H_2O	1,02	0,99	1,00
	100,59	100,75	100,66

Bei Berechnung dieser Analyse mit Hinzufügung von MnO zu FeO und Vernachlässigung von Fe_2O_3 ergibt sich folgendes:

48,66% MgO entsprechen	36,38% SiO_2
10,12 % FeO entsprechen	4,30% SiO_2
Gesamtsumme an SiO_2 =	40,68%
Überschuss an SiO_2 =	0,26%
1% H_2O bindet sich mit	1,65 SiO_2
Mangel an SiO_2 =	1,39%.

In diesem Falle ist die fehlende Menge SiO_2 zu gross, was darauf zurückzuführen ist, dass die erhaltenen Resultate für die Basen zu gross sind. Diese Tatsachen erblicken wir auch darin, dass die Endsummen für diese Analysen erheblich über 100% hinausgehen. In diesem Olivin erfolgte die Wasserentwicklung zwischen 790 und 850°. Kleine Mengen entwichen noch bei ca. 940°.

Auch in diesem Olivin erfolgte ohne Soda keine bemerkenswerte Wasserentwicklung.

In folgender Übersicht werden Molekularverhältnisse, sowie die gefundenen Gewichtsprozente an H_2O und die Überschussmengen an SiO_2 angegeben.

Olivin vom Fundort:	SiO_2	MeO	% H_2O	Überschuss an SiO_2
Gross-schlattengrün	0,689	2·0,664	1,00	0,025
Dockweiler	0,691	2·0,672	1,02	0,019
Orient	0,676	2·0,667	0,98	0,009
Maroldsweisach	0,679	2·0,675	0,96	0,004

Eine Übersicht über die Molekularprozente der Komponenten und das spez. Gewicht zeigt folgende Tabelle:

Olivin vom Fundort:	% Mg_2SiO_4	Fe_2SiO_4	Spez. Gew.
Großschlattengrün	80,65 (+ 3,77 Ca_2SiO_4)	15,56	3,350
Dockweiler	86,218	13,76	3,346
Orient	80,980	19,01	3,410
Maroldsweisach	82,780	17,21	3,357

Weitere Wasserbestimmungen in einigen Olivinen.

Es wurden noch nachstehende Olivine auf Wasser geprüft:

Olivin vom Vesuv:

Das Untersuchungsmaterial aus dem Fundort Vesuv besteht aus flaschen- bis dunkelgrünen Körnchen ohne jegliche Flächen, vielmehr von rundlichem bis ovalförmigem Habitus.

Spez. Gewicht = 3,381.

Bei der Wasserbestimmung wurde bemerkt, dass die Hauptmenge zwischen ca. 760 und 830° entweicht. Zwischen ca. 940 und 960° konnten noch weitere Wassermengen beobachtet werden.

Die Zunahme des Auffangsrohrs betrug 0,0112 g, bei Anwendung von 1,0563 g des vorher konstant getrockneten Pulvers. Also Wassergehalt = 1,06 %.

Ohne Soda konnte nur die minimale Menge von 0,11 % festgestellt werden. Wassertröpfchen wurden am Ende des Rohres jedoch nicht beobachtet.

Olivin von Kulmain:

Dieses Material von dem Fundort Kulmain stellt ein dichtes Aggregat von hellgrünen, manchmal wasserklaren Olivinkristallen dar, gelegentlich mit Graphitteilchen vermengt.

Spez. Gew. = 3,342.

Bei dem Wasserbestimmungsversuch wurde bemerkt, dass die Hauptmenge etwa bei 810° entweicht. Kleine Mengen konnten noch wenig unterhalb 1000° beobachtet werden. Angewandte Substanz = 1,230 g; Zunahme des Auffangsrohres = 0,112 g H_2O; also 0,99 %.

Olivin von der Hohen Riffl:

Das Material besteht aus schwach grün gefärbten bis wasserklaren Kristallsplittern. Das ursprüngliche Aggregat war mit Asbest vergesellschaftet.

Spez. Gewicht = 3,368.

Das Wasser entweicht bei ca. 670—720°. Kleine Mengen wurden noch bei 980° beobachtet.

Angewandte Substanz = 0,8572 g.

Zunahme des Auffangsrohres = 0,00870 g.

H_2O-Menge = 1,02 %.

Bei der Wasserbestimmung ohne Soda konnte ich wieder die Erscheinung bei den früheren Bestimmungen bestätigen.

In folgender Übersicht sind die analytischen Ergebnisse der Wasserbestimmungen zusammengestellt. Das Gewicht der angewandten Substanz bezieht sich auf das bis zum konstanten Gewicht getrockneten Pulver. Die Abnahme an Gewicht infolge der Feuchtigkeit wird nicht mitgezählt, da sie in allen Fällen nicht über 0,10 % betrug. Die H_2O-Prozente stellen in jenen Analysen, die zweimal ausgeführt wurden, den mittleren Wert dar.

Nr.	Fundort	Menge in g	H_2O-Mengen	% H_2O	Dünnschliff unter dem Mikroskop
1	Großschlattengr.	1,052; 1,414	0,011; 0,013	1,00	homog., an einer Ecke ein winziges Fleckchen
2	Dockweiler	1,0628; 1,002	0,0114; 0,0097	1,02	gleichmässig durchsichtig
3	Orient	1,0088; 0,940	0,01; 0,0091	0,98	keine Beimengungen
4	Maroldsweisach	1,4587	0,0133	0,96	vollk. homogen
5	Vesuv	1,0563	0,011	1,06	vollk. homogen
6	Hohe Riffl	0,8572	0,0087	1,02	(war unter der Lupe
7	Kulmain	1,230	0,0112	0,99	sehr rein)
8†	Kapfenstein	1,2502	0,0099	0,78	„ „ „
9†	Edelchrysolith	0,9440	0,008	0,90	„ „ „

† Die Analysen Nr. 8 und 9 wurden von Herrn Dr. Mussgnug ausgeführt.

Analysen einiger Kalktonerdesilikate.

Epidot.

Die Epidote stellen Mischungen von

2 SiO_3Ca ($SiO_2 \cdot Al_2O_3$) AlO_2H und

2 SiO_3Ca ($SiO_2 \cdot Fe_2O_3$) FeO_2H dar,

wobei das Al_2O_3 durch Fe_2O_3 vertreten werden kann.

Neben den Hauptbestandteilen können noch MgO, FeO, Alkalioxyd oder weitere akzessorische Bestandteile vorkommen.

Epidot I, vom Goldberg bei Marktschorgast.

Das Material von dem Fundort Goldberg bei Marktschorgast im Fichtelgebirge besteht aus gelbgrünen zentimetergrossen Kristallen. Die Kristalle sind mit Calcitteilchen vermengt.

Spez. Gew. = 3,443.

Lagerstätte:

Das Fichtelgebirge stellt ein von Granithöhenzügen überragtes Plateau dar. Der Granit hat hier die Tonschiefer, Glimmerschiefer und Gneise durchbrochen und sie kontakt metamorphisch verändert. Jüngere vulkanische Ausbrüche schufen im Osten die bekannten Basaltberge. Bei Marktschorgast—etwa in der Mitte der Strecke

Bayreuth — Marienbad gelegen — am sogenannten Goldberg treten, scheinbar infolge der Metamorphose der kristallinen Massengesteine, in grabförmigen Büscheln als jüngere Bildung die Kristalle des grünen bis schwarzgrünen Epidot auf, von denen die bereits oben beschriebene Varietät mir zur Untersuchung gegeben wurde.

Analysenresultate:

	1	2	Mittelwert
SiO_2	36,52	35,98	36,25
K_2O	Spuren	Spuren	Spuren
Na_2O	n. v.	n. v.	n. v.
MgO	n. v.	n. v.	n. v.
CaO	22,84	23,12	22,98
MnO	Spuren	Spuren	Spuren
FeO	1,68	1,65	1,67
Fe_2O_3	12,01	12,30	12,16
Al_2O_3	25,11	25,21	25,16
H_2O	1,89	(1,89)	1,89
	100,05	100,15	100,11

Epidot II, vom St. Nikolausberg bei Floss i. d. Opf.

Dieses Material besteht aus dunkel gefärbten kurzprismatischen Epidotkristallen mit erkennbaren Flächen der Zone [010] und Endflächen.

Spez. Gew. = 3,483.

Lagerstätte:

Der Epidot von diesem Fundort stellt auch wie der vorherige Epidot ein Kluftmineral dar. Am St. Nikolausberg bei Floss in der Oberpfalz zeichnete sich der Epidot, der auf den Klüften des Hornblendegesteins vorkam, durch Grösse und Flächenreichtum seiner Kristalle aus.

Analysenresultate:

	1	2	Mittelwert
SiO_2	37,68	37,88	37,78
K_2O	n. v.	n. v.	n. v.
Na_2O	n. v.	n. v.	n. v.
MgO	n. v.	n. v.	n. v.
CaO	20,91	20,92	20,91
MnO	Spuren	Spuren	Spuren
FeO	2,83	(2,83)	2,83
Fe_2O_3	13,43	13,48	13,45
Al_2O_3	23,56	23,41	23,48
H_2O	1,99	(1,99)	(1,99)
	100,40	100,51	100,44

Zoisit von Prägratten in Tirol.

Das Material stellt zentimeterlange hellgraue, prismatische Kristalle dar, mit Quarzeinlagerungen parallel den Spaltflächen.

Spez. Gew. = 3,338

Eine Beschreibung des Fundorts dieses Minerals wurde von Tschermack eingehend in „Berichte der Wiener Akadem. 1880,82 S. 154“ gegeben.

Analysenresultate:

	1	2	Mittelwert
SiO_2	38,99	39,10	39,05
K_2O	n. v.	n. v.	n. v.
Na_2O	n. v.	n. v.	n. v.
MgO	Spuren	Spuren	Spuren
CaO	24,99	24,94	24,07
MnO	Spuren	Spuren	Spuren
FeO	1,01	(1,01)	(1,01)
Fe_2O_3	0,33	0,31	0,32
Al_2O_3	32,41	32,38	32,39
H_2O	2,23	(2,23)	2,23
	99,96	99,97	99,97

Bei den Wasserbestimmungen in den oben besprochenen drei Mineralien wurde bemerkt, dass fast die Hälfte des gefundenen Wertes bei ca. 500° entweicht. Oberhalb dieser Temperatur bis ca. 640° konnten keine Wassermengen weder beobachtet noch gemessen werden. Doch wurde bemerkt, dass der Rest zwischen 650° und 700° entweichen konnte. Oberhalb 700° erfolgte keine Wasserentwicklung mehr.

Interessant aber ist die Tatsache, dass fast dieselbe Summe, die mit Soda sich ermitteln lässt, auch ohne Soda entweicht. Bei Verwendung von 0,930g bezw. 1,006g der beiden Epidote wurde allerdings bemerkt, dass in beiden Fällen die Hauptmenge Wasser erst bei ca. 1030° bezw. 1010° entweicht. Die ursprünglich schwachgelben Pulver sind zu einer Masse von der Farbe des gebrannten Siena zusammengesintert. Diese Erscheinung führte uns zu dem Glauben, dass in den Epidoten das Wasser, das an das Eisen gebunden sein sollte, vielleicht in seiner Bindung nicht so fest ist, dass es auch ohne Soda beim Erhitzen des Mineralpulvers entweicht. Von dieser Vorstellung ausgehend, versuchten wir in dem oben angegebenen hellen Zoisit das Wasser, das in diesem Falle gemäss der Zoisitformel an das Aluminium gebunden sein soll, zu bestimmen, was aber zu dem Resultat führte, dass auch hier ein grosser Teil der mit Soda ermittelten Menge auch ohne Soda entweicht, wie in den folgenden Zahlen zu sehen ist.

Wasserbestimmungen im Zoisit:

Ermittelte H_2O-Menge mit Soda = 2,3 %; von dieser Menge entweichen ungefähr 0,4 % bei 650°. Der Rest entweicht hauptsächlich bei 720°.

Ermittelte Menge ohne Soda = 1,61 %; von dieser Menge entweichen ungefähr 0,2 % bei 700°, der Rest entweicht hauptsächlich bei 1050°. Trotz einer Stunde langen Erhitzens auf 1100° konnte keine Wasserentwicklung mehr beobachtet werden.

Die Molekularverhältniszahlen zeigt folgende Tabelle:

Mineral	SiO_2	Me_2O_3 Al_2O_3 Fe_2O_3	MeO CaO FeO	H_2O
Epidot I	0,604	0,247 + 0,076 0,323 3 · 0,108	0,409 + 0,023 0,432 4 · 0,108	0,104
Epidot II	0,629	0,233 + 0,084 0,317 3 · 0,106	0,373 + 0,039 0,412 4 · 0,103	0,114
Zoisit	0,650	0,319 + 0,002 0,321 3 · 0,107	0,445 + 0,014 0,459 4 · 0,115	0,128

Die Analysenresultate und die Konstitution der Epidote.

Bei Berechnung dieser sowie der folgenden Analysen werden wir die gefundenen Analysenwerte nicht mit jenen hochkomplizierten molekularen Formeln, wie sie in den meisten Lehrbüchern angegeben sind, vergleichen, sondern wir werden uns an die Annahme anlehnen, welche die Silikatverbindungen so formuliert, als wären sie aus einfachen Molekülindividuen aufgebaut, die sich beim Übergang in den Kristallzustand doppelsalzähnlich vereinigen.

Einen Vergleich der gefundenen Analysenwerte mit der Epidotformel zeigt folgende Tabelle:

Mineral	2 SiO_3Ca	SiO_2	Al_2O_3	AlO_2H (FeO_2H)	Differenz
Epidot I	0,432	0,216	0,216	0,216 { 0,152 FeO_2H 0,064 AlO_2H	— 0,044 SiO_2 0,004 H_2O — 0,001 Al_2O_3
Epidot II	0,412	0,206	0,206	0,206 { 0,168 FeO_2H 0,038 AlO_2H	— 0,011 SiO_2 0,011 H_2O + 0,008 Al_2O_3
Zoisit	0,459	0,229	0,229	0,229	— 0,037 SiO_2 0,014 H_2O — 0,022 Al_2O_3

Aus der vorhergehenden Tabelle ist ersichtlich, dass hier Schwankungen der Komponenten vorliegen. Ziehen wir nun in Betracht, dass die zur Analyse verwandten Mineralien sowohl an Reinheit als auch an Genauigkeit des Analysenganges nichts zu wünschen übrig liessen, dann kommen wir zu dem Ergebnis, dass in den Epidoten Abweichungen von einer stöchometrischen Formel vorliegen müssen. Wir haben hier aber die Werte der zweiwertigen Metalle als richtig angenommen und die Schwankungen in der Kieselsäure beziehungsweise der dreiwertigen Metalle festgestellt. Ein Blick in die molekularen Verhältnisse zeigt uns, dass die Werte der dreiwertigen Metalle abnehmen, wenn die Werte der Kieselsäuremengen bezw. der zweiwertigen Metalle im allgemeinen zunehmen. Wäre an Stelle des CaMagnesium, dann könnte man auch hier von einer kristallographischen Gleichwertigkeit $Al_2O_3 = Mg\ SiO_3$ sprechen, wie sie auch bei anderen Silikaten vorkommt. Eine kristallographische Gleichwertigkeit $Al_2O_3 = Ca\ SiO_3$ ist bis jetzt nicht angetroffen worden. Wäre eine solche kristallographische Gleichwertigkeit richtig, dann könnte der Prehnit der Epidotgruppe mit Recht angegliedert werden.

Prehnit.

Allgemeines:

Der Prehnit wird manchmal zu der Epidotgruppe wegen der Ähnlichkeit, manchmal zu der Granatgruppe gerechnet, wo er einem Kalkgranat gleichgestellt wird, in welchem ein Calciumatom durch 2 H-Atome ersetzt wird. Der Prehnit kristallisiert rhombisch-hemimorph.

Prehnit vom Goldberg bei Marktschorgast.

Das Material stellt grosse grauweisse, zu einem dichten Aggregat verwachsene Kristalle dar, die auf biotit- und hornblendehaltigem Gestein aufgewachsen sind. Die Kristalle zeigen eine deutliche Spaltbarkeit.

Spezifisches Gewicht = 2,948.

Lagerstätte: (siehe beim Epidot.)

Der Prehnit stellt hier wie der Epidot vom selben Fundort eine Kluftmineral dar. Der Prehnit hat sich auch unter denselben Verhältnissen gebildet wie der Epidot. An diesem Fundort kommt

der Prehnit noch in weissen undurchsichtigen, manchmal auch grünlich oder bräunlich gefärbten, meist sattelförmigen verwachsenen Kristallen vom Würfelhabitus vor. In seiner Begleitung kommen auch bemerkenswerterweise einige Zeolithe, und zwar meistens Heulandit oder Desmin, weiter noch Albit und Adula vor.

Analysenresultate:

	1	2	Mittelwert
SiO_2	42,59	42,57	42,58
MgO	n.v.	n.v.	n.v.
CaO	27,27	27,31	27,29
Fe_2O_3	0,17	2,14	0,16
FeO	n.v.	n.v.	n.v.
Al_2O_2	25,05	25,22	25,13
H_2O	5,20	(5,20)	5,20
	100,28	100,44	100,36

Die Wasserentwicklung erfolgte wie in der nachstehenden Tabelle ersichtlich ist:

Temperatur	Zeit	Abnahme	In % ausgedrückt
400—420°	1,5 Std.	1,6 mg	
500°	1 „	5,6 „	
700°	1 „	7,6 „	
850°	—	—	
1000°	—	—	
			5,2%

Die Berechnung der Analysenresultate zeigt folgende Tabelle:

SiO_2	CaO	Al_2O_3	H_2O
0,706	0,486	0,247	0,288

Ein Vergleich der gefundenen Analysenwerte mit der Prehnitformel zeigt folgende Übersicht:

2 SiO_3Ca	SiO_2	2 AlO_2H	Differenz
0,486	0,243	0,243	— 0,023 SiO_2 0,045 H_2O 0,004 Al_2O_3

Analysen einiger Vesuviane.

Der Vesuvian kommt in grünlich gefärbten bis dunkelbraunen tetragonalen Kristallen vor. Das Mineral verdankt seine Entstehung der Metamorphose. Er kommt als Kontaktmineral in den Kalksteinen und Kalksilikathornfelsen der Granitkontakthöfe vor.

Nach M. Weibull[1] hängt die Färbung der Kristalle ausschliesslich vom Eisengehalt ab. In einer von ihm aufgestellten Tabelle wird z. B. gezeigt, dass die gelben Kristalle durch keinen oder nur spurenweisen Gehalt an FeO und mittleren Gehalt (bis 3 %) an Fe_2O_3 ausgezeichnet sind. Die grünen besitzen etwas mehr FeO (bis 1 %,) bei einem höheren Gehalt an Fe_2O_3 (bis 4 %), die braunen Vesuviane nach ihm mehr als 2 % FeO und ungefähr den gleichen Gehalt an Fe_2O_3.

Vesuvian von Pleystein.

Das Material stellt eine hellgraue Masse mit undeutlich begrenzten graugrünen Kristallen, die teils verkittet, teils in ein sehr feinkörniges Calcit eingewachsen sind, dar.

Spez. Gew. = 3,391.

Lagerstätte:

Die kristallinen Kalke des Bayerischen Waldes, welche bei Bogen und Steinkirchen oberhalb Deggendorf beginnen, sich weiter längs des Donaubruchs bis über Obernzell hinaus erstrecken, um wieder innerhalb des inneren Waldes vereinzelt aufzutreten, verdanken ihre Entstehung der Kontaktmetamorphose des Granits. Aus dem älteren sedimentären Kalkstein, welcher einem sehr alten Tonschiefer eingelagert war, entsteht durch den Granitkontakt eine kristalline Kalkmasse mit Gneis und Glimmerschiefer. Es bilden sich gleichzeitig bei dieser Umwandlung, und zwar in unmittelbarer Nähe

[1] Z. Kristallogr. Band 25 S. 35 1896.

am Granitmassiv, grobkörnige Aggregate gewisser Kalkmagnesia- oder Tonerdesilikate. Der kristalline Kalk kann in vielen Fällen wie bei unserem Fundort Pleystein, ganz zurücktreten, was zu der Annahme führt, dass hier die Kalksilikate ihre Bildung weniger der Umwandlung etwa lokal angehäufter tonkieseliger Beimengungen des ursprünglichen sedimentären Kalksteins, als vielmehr der Reaktion vulkanischer Agentien auf die Bestandteile des Kalkes verdanken.

In der Flurmarkung Steinach, oberhalb der Pingermühle bei Pleystein, häufen sich auf Hohlräumen der ziemlich drusig ausgebildeten Granitvesuvianfelsen glasglänzende, grünliche bis graubraune Vesuviankristalle in gestreiften Prismen mit Basis an, vergesellschaftet mit Hessonit, Diopsid und Klinozoisit-Kristallen.

Analysenresultate:

	1	2	Mittelwert
SiO_2	36,69	36,86	36,78
Na_2O, K_2O	Spuren	Spuren	Spuren
MgO	0,81	1,01	0,91
CaO	36,93	36,56	36,75
MnO	Spuren	Spuren	Spuren
FeO	3,62	3,51	3,56
Fe_2O_3	0,32	0,27	0,30
Übertrag:	78,37	78,21	78,10

	1	2	Mittelwert
Übertrag:	78,37	78,21	78,10
Al_2O_3	20,23	20,01	20,12
TiO_2	n. v.	n. v.	n. v.
F	Spuren	Spuren	Spuren
B_2O_3	n. v.	n. v.	n. v.
H_2O	1,29	(1,29)	1,29
	99,89	99,51	99,51

Die Berechnung dieser Analyse zeigt folgende Übersicht:

SiO_2	Al_2O_3	CaO	H_2O
0,601	0,0019+0,197 0,1989	0,655+0,049+0,022 0,726	0,071

Vesuvian (Egeran) von Göpfersgrün:

Das Material stellt ein Aggregat von zentimeterlangen hellbraunen Vesuviankristallen, stellenweise Quarz enthaltend, dar. Die Kristalle besitzen einige erkennbare Flächen, das ganze Aggregat ist kalkfrei.

Spez. Gew. = 3,409.

Lagerstätte:

Die kristallinen Kalke des Fichtelgebirges, welche in der Phyllitzone den Granitkontakt zu beiden Seiten des Kösseinstockes begleiten, verdanken ihre Entstehung ebenfalls der Kontaktmetamorphose der kristallinen Kalke des Bayerischen Waldes. Nur zeichnen sie sich hier durch ihre vielfache Dolomitisierung, durch ihre Speckstein bildung, durch Chloritisierung oder Kaolinisierung des Granits aus, was auf eine Aktivität der späteren geologischen Prozesse zurückzuführen ist. In dem Fundort Göpfersgrün, östlich von Wunsiedel, ist eine Chloritisierung des Granits erfolgt. Die Einlagerungen von körnigem Kalk im Phyllit in dieser Gegend werden häufig am Granitkontakt in Putzen und Lager von Kalksilikatfels verwandelt. Neben dem oben beschriebenen Vesuvian kommen hauptsächlich noch Epidot und Granat vor.

Analysenresultate:

	1	2	Mittelwert
SiO_2	36,87	36,82	36,85
Na_2O / K_2O	0,07	0,01	0,04
MgO	0,81	0,90	0,85
CaO	34,78	35,06	34,92
MnO	0,34	0,31	0,33
FeO	2,60	2,49	2,55
Fe_2O_3	3,01	3,17	3,09
Al_2O_3	19,22	18,99	19,11
TiO_2	n. v.	n. v.	n. v.
B_2O_3	n. v.	n. v.	n. v.
F	0,32	0,43	0,36
H_2O	1,63	(1,63)	1,63
	99,85	99,81	99,73

Molekularverhältniszahlen:

SiO_2	Al_2O_3	CaO	H_2O
0,612	0,0188 + 0,181 0,1998	0,622 + 0,035 + 0,0212 + 0,0048 0,683	0,109

Einen Vergleich der gefundenen Analysenwerte mit der Vesuvianformel zeigt folgende Übersicht:

Nr.	4 SiO_3Ca	SiO_4Ca_2	Al_2O_3	AlO_2H	Differenz
I	0,484	0,121	0,121	0,121	+ 0,017 Al_2O_3
II	0,455	0,114	0,114	0,114	+ 0,029 Al_2O_3

Über die Rolle des Wassers in dem Vesuvian, ob gebunden oder zwischen den Gitterpunkten eingelagert, ist man nicht im klaren, da die röntgenographische Untersuchung des Minerals

bis jetzt noch nicht erfolgt ist. Aus den Analysenresultaten der beiden Vesuviane, sowie aus anderen neueren Analysen[1] ergibt sich aber, dass das Verhältnis SiO_2 zu Al_2O_3 ziemlich unveränderlich ist. Dagegen ist die Menge der zweiwertigen Metalloxyde (vorwiegend aus Calciumoxyd bestehend) und die Menge des Wassers ziemlich schwankend. Nach den vorliegenden Analysen nimmt diese Menge CaO zu, wenn die Menge des Wassers abnimmt. Es liegt die Vermutung nahe, dass hier ein Ca durch 2 H ersetzt werden kann.

Die Tatsache, dass ein grosser Teil des Wassers trotz hohen Erhitzens ohne Soda sich vom Mineralpulver nicht losreisst, bestärkt uns in dieser Vermutung, denn die Annahme einer kristallographischen Gleichwertigkeit CaO = 2 H ist nur dann richtig, wenn das Wasser nicht zwischen den Gitterpunkten eingelagert ist, sondern Gitterpunkte besetzt, von wo es sich natürlicherweise schwerer losreisst.

Für den Vesuvian wird im allgemeinen die Formel:

$4\,SiO_3Ca\ (SiO_4Ca_2 \cdot Al_2O_3 \cdot AlO_2H)$[2],

manchmal die summarische Formel:

$(Si_5O_{21})\ Al_3Ca_6\ (H \cdot F,K,Na)$[3]

angenommen. Beide werfen kein Licht über die wahren Atomgruppierungen. In beiden besteht aber das Verhältnis des $SiO_2 : Al_2O_3 : CaO : H_2O = 5 : 1\,{}^1/_2 : 6 : {}^1/_2$, was auch aus der Berechnung der vorliegenden Analysenresultate annähernd zu ersehen ist.

[1] Siehe Niggli, Lehrb. d. Mineralogie Bd. 2 S. 261.

[2] Gossner, Lehrb. d. Mineralogie S. 277.

[3] Niggli, a. a. O. S. 31.

Analyse einiger Muskovite.

Allgemeines.

Der Muskovit oder Kaliglimmer kommt in farblosen, blassgelben bis grünlichbraunen dünntafeligen Blättern vor, die eine vollkommene Spaltbarkeit nach der Tafelfläche und einen pseudohexagonalen Umriss besitzen.

Nach seiner Zusammensetzung und der Paragenese ist der Muskovit wie alle übrigen Glimmer ein pegmatitisches Mineral, d. h. ein Mineral, dessen Bildung unter Beteiligung der flüchtigen Bestandteile im Magma erfolgt ist.[1]

Der Muskovit ist gegen alle chemischen Agentien widerstandsfähig, lässt sich sogar mit Soda erst nach längerem Erhitzen aufschliessen.

Die beiden Muskovite, die zunächst behandelt werden, stammen aus den Pegmatiten des Bayerischen Waldes.

Lagerstätten:

Die Pegmatite, die als Erstarrungsprodukte magmatischer Lösungen mit besonderem Gehalt an leichtflüchtigen Bestandteilen (Mineralisatoren) zusammen mit reichem SiO_2- und Alkaligehalt aufzufassen sind, treten u. a. im Gebiet des Bayerischen Waldes als Träger höchst interessanter Minerallagerstätten hervor. Dort kommen sie als Nachschübe der granitischen Hauptintrusionen, gangförmig oder in Gestalt von Stöcken vor. In ihrer normalen Ausbildung sind sie mit den Apliten, zu deren Facies sie gehören, durch alle möglichen Übergänge verbunden, unterscheiden sich jedoch von ihnen durch die Korngrösse ihrer Hauptbestandteile, des Feldspats und des Quarzes. Die Häufigkeit von Kristalldrusen infolge der Wirkung von Mineralisatoren weist darauf hin, dass die pegmatitischen Lösungen in den verschiedenen Phasen der Abkühlung durch grosse Beweglichkeit ausgezeichnet sind. Hinsichtlich der Entstehung unserer hier zu behandelnden Muskovite können wir sie entweder als Mineralien, welche der magmatischen Lösung ursprünglich fehlten, dem Nebengestein entstammten und sich

[1] J. Silliman: American Journ. Science 10. S. 372.

aus dem zugehörigen tiefen Gestein in dem Kontakthof niedersetzten, oder als sekundäre Bindungen aus schon vorhandenem Andalusit, Kordierit, Disthen und Turmalin entstehend und so als Pseudomorphose dieser Mineralien hervortretend auffassen.

Muskovit I:

Dieses Mineral vom Fundort Andorf bei Kötzting besteht aus zentimetergrossen farblosen bis schwachbraunen Muskovitblättern, die mit Quarz und Turmalin zu einem derben Aggregat verwachsen sind.

Spezifisches Gewicht = 2,866.

Näheres über die Lagerstätte.

Der Granitgang sitzt auf Kordieritgneisen des Keitersberg-Arberzuges (bei ca. 20° NO Streichen und senkrechtem Fallen). Der Pegmatit, welcher wahrscheinlich in Beziehung zum Granitmassiv von Drachselsried-Ansbruck steht, besteht aus grossen, etwa pertitischen Orthoklasen, reichlich Quarz und viel Muskovit, der grosse, mehrere Zentimeter lange Tafeln bildet. Als Übergemengteile finden sich schwarzer Turmalin und spärlich Granat.

Analysenresultate:

	1	2	Mittelwert
SiO_2	43,81	44,01	43,91
Na_2O	1,85	1,62	1,74
K_2O	11,89	11,84	11,87
MgO	Spuren	Spuren	Spuren
CaO	n. v.	n. v.	n. v.
FeO	2,72	2,79	2,76
Fe_2O_3	0,70	0,81	0,75
Al_2O_3	34,06	34,32	34,19
TiO_2	n. v.	n. v.	n. v.
F	1,10	0,84	0,92
ZrO_2	Spuren	Spuren	Spuren
H_2O	4,18	(4,18)	4,18
	100,31	100,41	100,33

Die Berechnung dieser Analyse zeigt folgende Übersicht:

SiO_2	K_2O	Al_2O_3	H_2O	(FeO)
0,7311	0,126 + 0,028 0,154	0,3344 + 0,0048 0,3392	0,232 + 0,048 0,280	0,038

Muskovit II:

Fundort: Granitbrüche der Bayerischen Granit-A.-G., am Blauberg bei Kothmeisling bei Cham. Dieser Glimmer findet sich ziemlich in dem ganzen Granit vom Blauberg. Er ist jedoch besonders angereichert in schmalen aplitischen Sekretionen, die der s-Richtung des Granites folgen. Diese dürfen als saure Restschmelzen, die der Erstarrung des Granits folgten, aufgefasst werden. Sie enthalten ausser dem lichtbräunlichen Muskovit reichlich Othokoas und Quarz, jedoch so gut wie keinen Biotit und Plagioklas. Die Quarze sind häufig von haarförmigen Turmalinen durchschossen.

Spez. Gewicht = 2,886.

Analysenresultate:

	1	2	Mittelwert
SiO_2	43,92	44,00	43,96
Na_2O	2,16	2,11	2,13
K_2O	12,25	12,31	12,28
MgO	Spuren	Spuren	Spuren
CaO	0,43	0,39	0,41
FeO	2,88	2,64	2,76
Fe_2O_3	1,40	1,51	1,45
Al_2O_3	32,39	32,21	32,30
TiO_2	n. v.	n. v.	n. v.
F	0,38	0,42	0,40
ZrO_2	Spuren	Spuren	Spuren
H_2O	4,60	(4,60)	4,60
	100,41	100,19	100,29

Die Molekularverhältniszahlen zeigt folgende Tabelle:

SiO_2	K_2O	Al_2O_3	H_2O	(FeO)
0,7319	0,130 + 0,0343 0,1643	0,316 + 0,0089 0,3249	0,255 + 0,021 0,276	0,038 + 0,0073 0,0457

Der Muskovit wird als eine Additionsverbindung von 1 Orthoklas mit 4 AlO_2H angesehen.[1] Es kommt ihm daher die Formel

$$(SiO_2 \cdot SiO_3K_2 \cdot Al_2O_3)\ 4\ SiO_2 \cdot 4\ AlO_2H$$ zu.

Ein Vergleich der beiden besprochenen Muskovite mit dieser Formel zeigt folgende Tabelle:

SiO_3K_2	5 SiO_2	Al_2O_3	4 AlO_2H	Differenz
0,1540	0,770	0,1540	0,140	— 0,039 SiO_2 + 0,045 Al_2O_3 (+ 0,038 FeO)
0,1643	0,8215	0,1643	0,138	— 0,089 SiO_2 + 0,0226 Al_2O_3 (+ 0,045 FeO)

[1] Gossner, Zentralblatt für Mineral. 1925.

Literaturverzeichnis.

1. Backlund Helge, Traveaux du musée géolog. Pierre Le Grand près l'acad. impér. de St. Petersbourg, Tome III (1909).
2. van Bemmelen, vergl. Jordis, Z. angew. Chem. Bd. 63 (1905).
3. Day & Allen, Carnegie Inst. of Washington Nr. 31, Americ. Journal of Science Bd. 19 S. 93.
4. Day & Shepherd, Bull. Geolog. Soc. of America Bd. 94 S. 573 (1913).
5. Gossner B., Centralblatt für Mineralogie etc. 1926 S. 308.
   „ „ „ „ „ 1925.
   „ Lehrbuch für Mineralogie S. 277.
6. Gümbel, Ostbayer. Grenzgebirge.
7. Kayser E., Lehrbuch der Geologie Bd. II S. 121.
8. Kuzirian, Americ. Journ. of Science Bd. 36 (1913) S. 598.
9. Laubmann, Die Minerallagerstätten von Bayern r. d. Rh.
10. Mauzelius R., Sveriges Geologiska Undersöking Nr. 3.
11. Niggli, Lehrbuch der Mineralogie Bd. II S. 261, 30.
12. Silliman W., American. Journal Nr. 10 S. 372.
13. Steinmetz, Fortschritte der Mineralogie etc. 1925 und 1927.
14. Tschermack, Z. physik. Chem. Bd. 53 (1905).
15. Weibull, Z. Kristallogr. Bd. 28 (1896) S. 35.
16. Weinschenk, Petrogr. Exkursionen im Bayer. Wald.
17. A. Suleiman, Annales chimiques anal. appl. Bd. 19 (1914). S. 45.

Lebenslauf.

Ich, Ahmed Riad Tourky, wurde als Sohn des verstorbenen Gutsbesitzers Ahmed Abul Futuh Said Tourky am 16. März 1902 zu Tanta geboren.

Nach fünfjährigem Besuch einer Primärschule in Tanta trat ich zur weiteren Bildung im Herbst 1916 zum sekundären Studium in Tanta und Alexandrien über. In ersterer Stadt legte ich im Sommer 1921 die Reifeprüfung (Wissenschaftliche Abteilung) ab. Von Oktober 1921 bis Juni 1922 gehörte ich der medizinischen Fakultät (Egyptian Medical College) zu Kairo an.

Eine Neigung mich dem naturwissenschaftlichen Studium zu widmen, führte mich nach Deutschland, wo ich seit dem Winterhalbjahr 1922/23 an der Universität München Chemie und Mineralogie studierte. Nach Ablegung des anorganischen Verbandsexamens im Winterhalbjahr 1925/26 und Erledigung organischer Arbeiten trat ich im Mai 1926 in das Mineralogische Institut über.